

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80224

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 F 4/605
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/605
10/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平10-196294

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月10日

(31) 優先権主張番号 特願平9-185555

(32) 優先日 平9(1997) 7月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 土 肥 靖

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

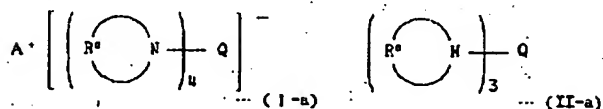
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 新たなオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒成分は、式 (I-a) で表されるイオン性化合物または式 (II-a) で表される化合物からなる。

【化1】



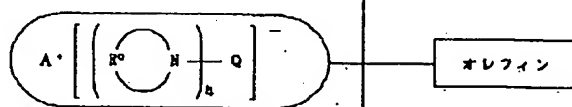
(式中、A⁺ はカルボニウムカチオン、アンモニウムカチオン等、R⁰ は2価の有機基、Qは周期表第13族から選ばれる原子)

(A) 遷移金属成分

周期表第3~12族の
遷移金属化合物

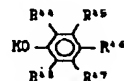
(B) 有機金属成分

有機金属化合物



A⁺ : カルボニウムカチオン等
Q : 周期表第13族の原子
R⁰ : 2価の有機基

(C) 第3成分



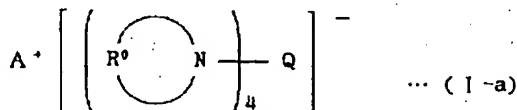
R^{1,1} ~ R^{1,8} : 7価基、水素原子

組 体

【特許請求の範囲】

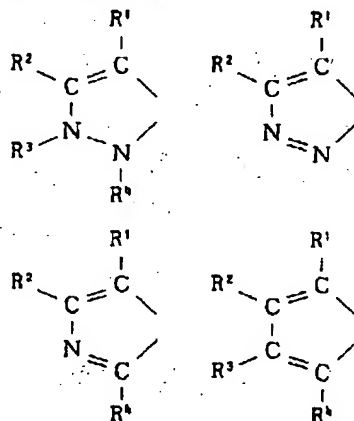
【請求項1】 下記一般式 (I-a) で表されるイオン性化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分；

【化1】



(式中、 A^+ はカチオンを示し、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^0 は2価の有機基を示す。)

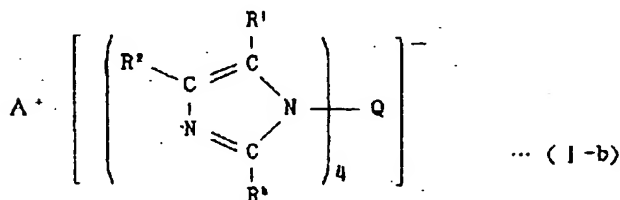
a 群：



(式中、 R^1 ないし R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、 R^1 ないし R^4 で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがある。)

【請求項4】 前記一般式 (I-a) で表されるイオン性化合物が、下記一般式 (I-b) で表される化合物である請求項3に記載のオレフィン重合用触媒成分；

【化3】



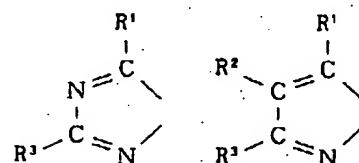
(式中、 A^+ は前記一般式 (I-a) と同じ意味であり、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^1 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 R^2 は、芳香環を有する基を示す。)

【請求項5】 (A) 周期表第3～12族の遷移金属化合

【請求項2】 前記一般式 (I-a) における A^+ は、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンから選ばれるカチオンである請求項1に記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項3】 前記一般式 (I-a) における R^0 が、下記a群から選ばれる基である請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒成分；

【化2】

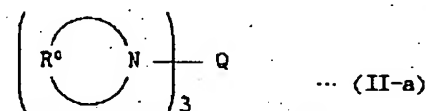


物と、(B) 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン性化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 (A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B) 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン性化合物と、(C) 有機金属化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 下記一般式 (II-a) で表される素化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分；

【化4】

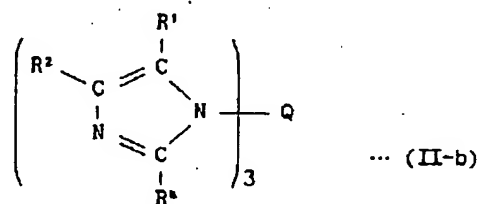


(式中、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^0 は2価の有機基を示す。)

【請求項8】 前記一般式 (II-a) における R^0 が請求項3に記載のa群から選ばれる基である請求項7に記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項9】 前記一般式 (II-a) で表される化合物が、下記一般式 (II-b) で表される化合物である請求項8に記載のオレフィン重合用触媒成分；

【化5】



(式中、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^1 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 R^2 は、芳香環を有する基を示す。)

【請求項10】(A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と (B') 請求項7ないし9のいずれかに記載の化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項11】(A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B') 請求項7ないし9のいずれかに記載の化合物と、(C) 有機金属化合物とから形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項12】 請求項5および6ならびに請求項10および11のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

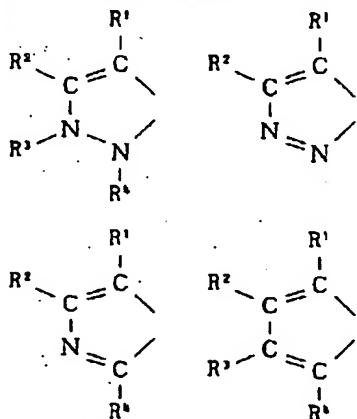
【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、プロピレン重合体、エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒などが知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒として幾何拘束型触媒を含

B群:



【0010】(式中、 R^1 ないし R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20

め、メタロセン系触媒などのシングルサイト触媒が知られており、これらの触媒と、アルミノキザンなどの有機アルミニウムオキシ化合物やトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのホウ素原子を含む化合物とを併用すると高活性を発揮することが一般に知られている。

【0004】このような状況のもとメタロセン化合物等と併用することにより触媒性能を発揮するような新たな助触媒成分の出現が望まれている。

【0005】

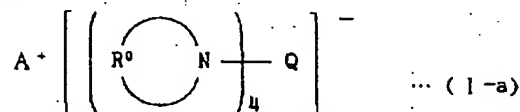
【発明の目的】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物からなることを特徴としている；

【0007】

【化6】

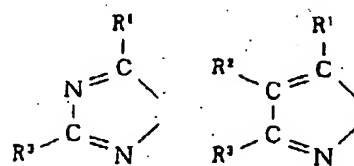


【0008】(式中、 A^+ はカチオンを示し、Qは周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^0 は2個の有機基を示す。)

前記一般式(I-a)における A^+ としては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどがあり、 R^0 が示す2個の有機基としては下記a群に示す基がある。

【0009】

【化7】



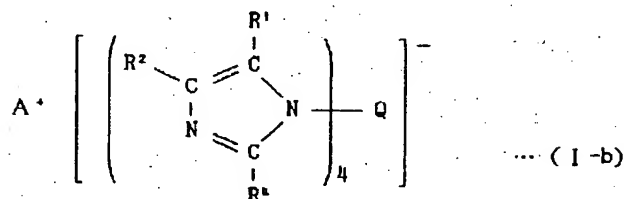
のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、 R^1 ないし R^4 で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれぞれが結合する

炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがある。)

このような前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物としては、下記一般式(I-b)で表される化合物が好ましい。

【0011】

【化8】

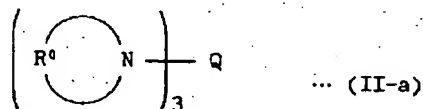


【0012】(式中、 A^+ は前記一般式(I-a)と同じ意味であり、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^1 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 R^2 は、芳香環を有する基を示す。)

本発明の他の態様に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(II-a)で表される化合物(以下「13族化合物」ということがある。)からなることを特徴としている；

【0013】

【化9】



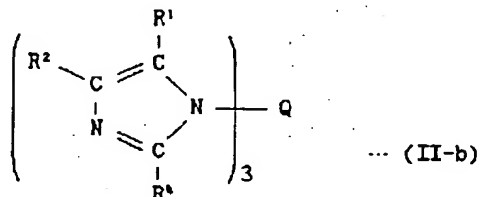
【0014】(式中、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^0 は2価の有機基を示す。)

前記一般式(II-a)において R^0 が示す2価の有機基としては、前記a群に示す基がある。

【0015】前記一般式(II-a)で表される化合物としては、下記一般式(II-b)で表される化合物が好ましい。

【0016】

【化10】



【0017】(式中、 Q は周期表第13族から選ばれる原子を示し、 R^1 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲ

ン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、これらの基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、 R^2 は、芳香環を有する基を示す。)

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)周期表第3~12族の遷移金属化合物と、(B)前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物または(B')前記一般式(II-a)で表される化合物と、必要に応じて(C)有機金属化合物とから形成されることを特徴としている。

【0018】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

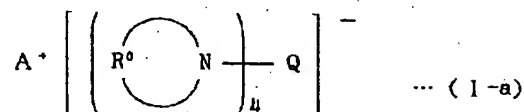
【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0020】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、下記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物からなる。

【0021】

【化11】



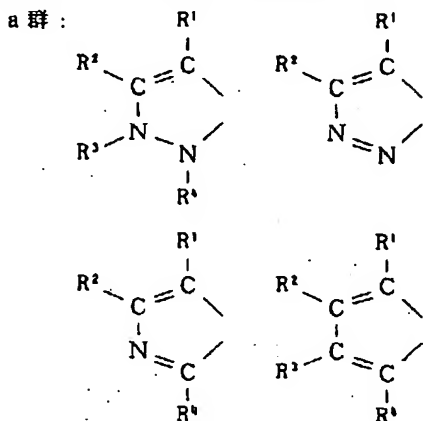
【0022】式中、 A^+ は、カチオンであり、具体的にはカルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタリトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを示す。

【0023】カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0024】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0025】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0026】Qは、周期表第13族から選ばれる原子であり、ホウ素またはアルミニウムが好ましい。R⁰ は2価の有機基を示し、たとえば主鎖が炭素原子および/または窒素原子から形成される2価の有機基、特に主鎖が少なくとも2個の炭素原子を含み、主鎖中に窒素原子を



【0029】式中、R¹ ないしR⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示す。

【0030】ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基などが挙げられる。炭化水素基のうち芳香環を有する基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基；ペンタフルオロピフェニル、ノナフルオロフェニルなどの置換アリール基などの6~20個の炭素原子を有する基が挙げられる。

【0031】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有炭化水素基としてはアルコキシ基、アルコシキアルキル基などがあり、アルコキシ基として具体的にはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられ、アルコシキアルキル基として具体的には、メトキシメチル、メトキシエチルなどが挙げられる。

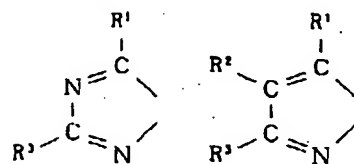
【0032】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

有してもよい2価の有機基が挙げられる。

【0027】具体的には、下記a群に示すような基が挙げられる。

【0028】

【化12】



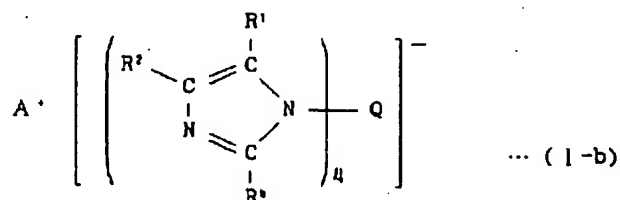
リル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0033】またR¹ ないしR⁴ で示される基のうち隣接する2個の基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、隣接する基が環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0034】上記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物としては、下記一般式(I-b)で表される化合物が好ましい。

【0035】

【化13】



【0036】式中、A⁺ およびQは、前記一般式(I-a)と同じ意味である。R¹ およびR⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、具体的には前記と同様の原子または基が挙げられる。

【0037】またR¹ およびR⁴ は互いに連結してそれ

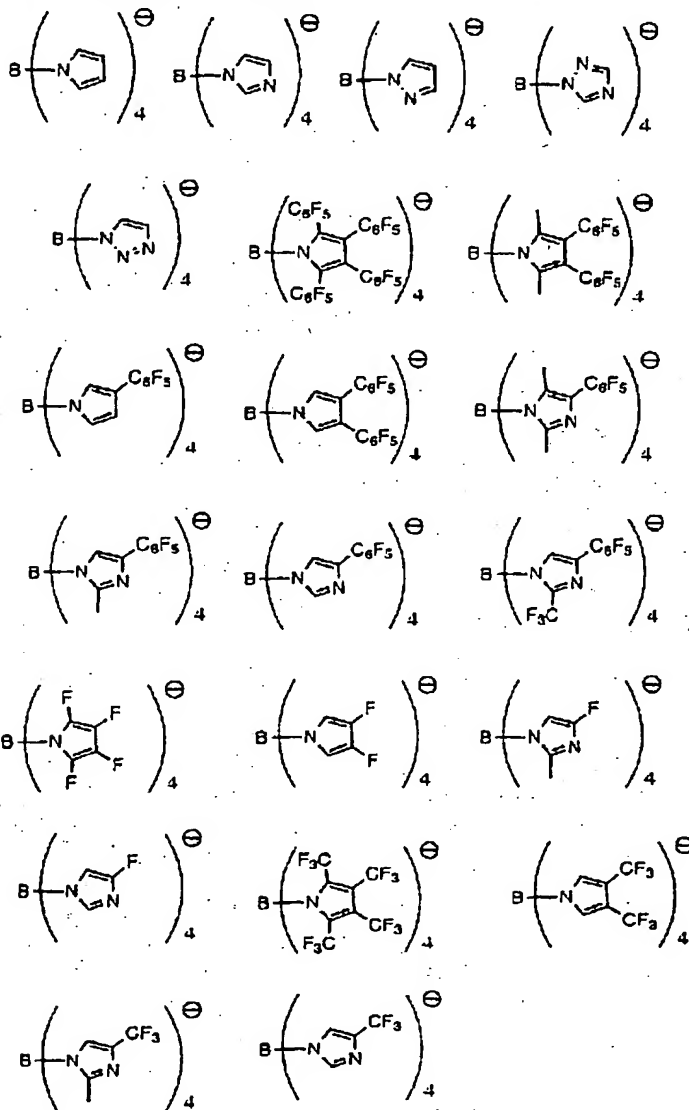
それが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0038】 R^2 は、芳香環を有する基を示し、具体的には、前記と同様の6～20個の炭素原子を有する基が

挙げられる。このような一般式(1-a)で表されるイオン性化合物のアニオン部としては、下記のようなアニオンが例示される。

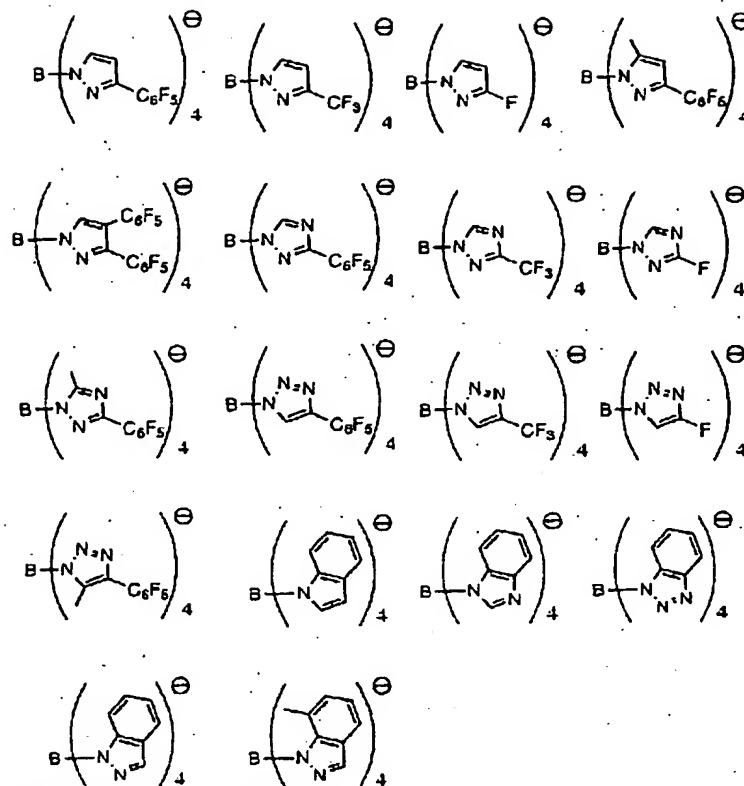
【0039】

【化14】



【0040】

【化15】

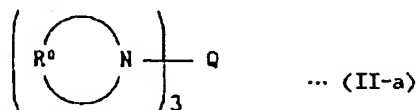


【0041】これらはホウ素化合物アニオンの例であるが、これらのアニオンのホウ素をアルミニウムに置き換えたアニオンも例示される。上述したようなイオン性化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができ、後述するような遷移金属化合物と組み合わせると、オレフィン重合活性を有する。これらのイオン性化合物のなかでも、前記一般式 (I-b) で表される化合物は、遷移金属化合物と合わせて使用した場合、オレフィン重合活性が高いので好ましい。

【0042】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分の他の態様は、下記一般式 (II-a) で表される化合物 (13族化合物) である。

【0043】

【化16】

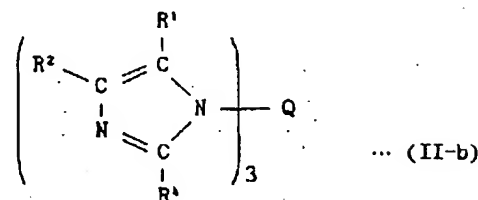


【0044】式中、Qは、周期表第13族から選ばれる原子であり、ホウ素またはアルミニウムが好ましい。R⁰ は2価の有機基を示し、たとえば主鎖が炭素原子および/または窒素原子から形成される2価の有機基、特に主鎖が少なくとも2個の炭素原子を含み、主鎖中に窒素原子を有してもよい2価の有機基が挙げられる。具体的には前記a群に示すような基が挙げられる。

【0045】上記一般式 (II-a) で表される化合物としては、下記一般式 (II-b) で表される化合物が好ましい。

【0046】

【化17】



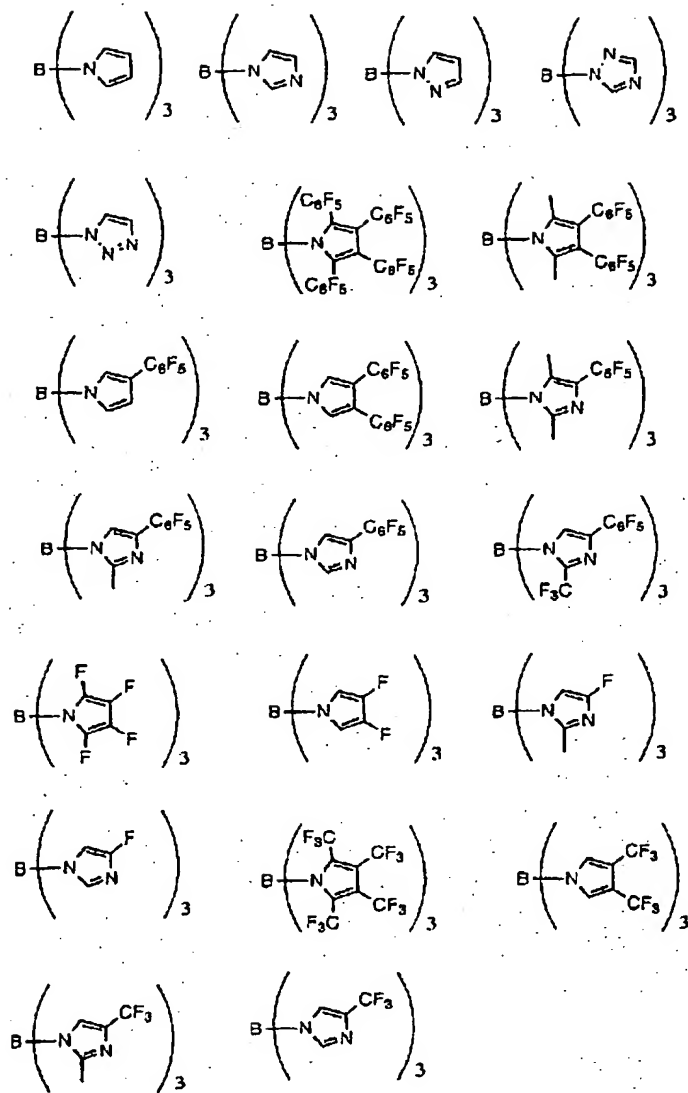
【0047】式中、Qは、前記一般式 (II-a) と同じ意味である。R¹ および R⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基またはケイ素含有基を示し、具体的には前記と同様の原子または基が挙げられる。

【0048】また R¹ および R⁴ は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共同して炭素数4ないし16の環を形成することがあり、環を形成する態様としては、ナフチル骨格、インデニル骨格、フルオレニル骨格を有する基などが例示される。

【0049】R² は、芳香環を有する基を示し、具体的には、前記と同様のものが挙げられる。このような一般式 (II-a) で表される13族化合物としては、下記のよう化合物が例示される。

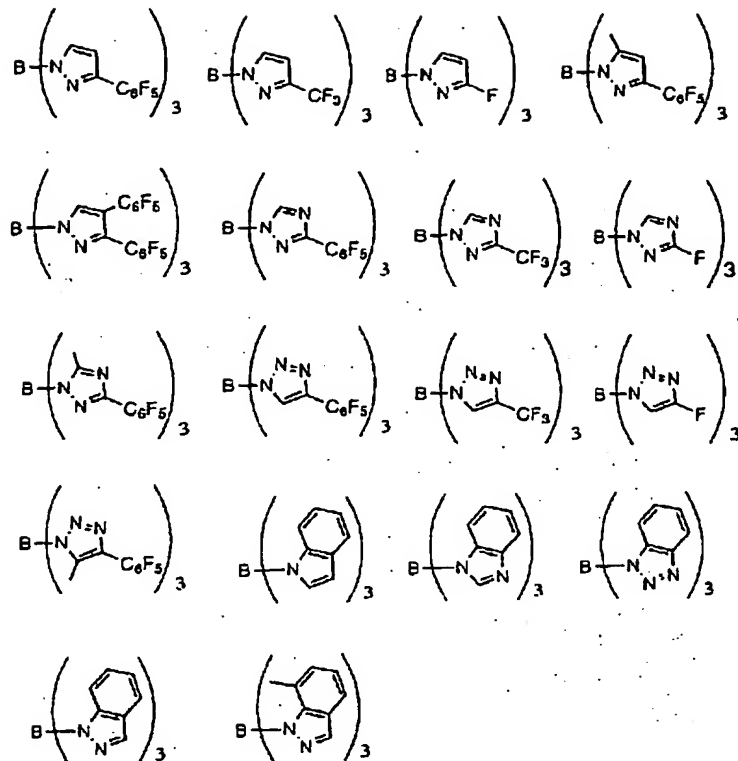
【0050】

【化18】



【0051】

【化19】



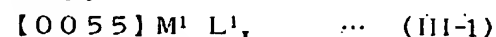
【0052】これらはホウ素化合物の例であるが、これらの化合物のホウ素をアルミニウムに置き換えた化合物も例示される。上述したような13族化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いることができ、後述するような遷移金属化合物と組合わせると、オレフィン重合活性を有する。これらの13族化合物のなかでも、前記一般式(II-b)で表される化合物は、遷移金属化合物と組合わせて使用した場合、オレフィン重合活性が高いので好ましい。

【0053】次に、前記イオン性化合物または13族化合物を触媒成分として用いたオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法について説明する。本発明のオレフィン重合用触媒は、(A)周期表第3～12族の遷移金属化合物と、(B)前記一般式(I-a)で表されるイオン性化合物または(B')前記一般式(II-a)で表される13族化合物と、必用に応じて、(C)有機金属化合物から形成されている。

【0054】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について具体的に説明する。

(A) 周期表第3～12族の遷移金属化合物

(A) 遷移金属化合物としては、たとえば下記一般式(III-1)または一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、 L^1 は遷移金属原子 M^1 に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子

以外の L^1 は、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子であり、 x は遷移金属原子 M^1 の原子価である。)



(式中、 M^3 は周期表第3～12族の遷移金属原子を示し、 L^3 は遷移金属原子 M^3 に配位するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の中性またはアニオン性配位子を示し、配位子 L^3 は遷移金属原子 M^3 と、B、C、N、O、P、S、ハロゲンなどの原子で、電荷の状態が中性またはアニオンの形式で結合している。 x は遷移金属原子 M^3 の原子価である。)

一般式(III-1)中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0056】 x は遷移金属原子 M^1 の原子価であり、遷移金属原子 M^1 に配位する配位子 L^1 の個数を示す。 L^1 は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L^1 は、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0057】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル

基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0058】上記一般式(III-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(III-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0059】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子¹としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0060】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0061】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエン

スルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロロベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0062】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0063】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(III-2)で示される。

【0064】 $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}M^1 \dots$ (III-2)
式中、 M^1 は、前記と同様の周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0065】 R^{11} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)を示し、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0066】本発明では上記一般式(III-2)で示される遷移金属化合物において、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物、たとえば R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である場合、 R^{13} および R^{14} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0067】以下に、前記一般式(III-1)で表され、

M¹ がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(オクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ

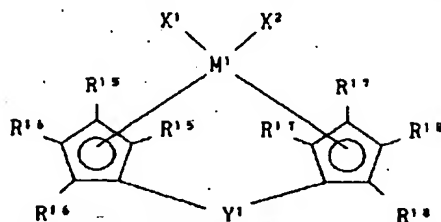
リド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0068】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0069】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物化合物としては、たとえば下記式(III-3)で表される化合物が挙げられる。

【0070】

【化20】



... (III-3)

【0071】式中、M¹ は、周期表第4族の遷移金属原

子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまた

はハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。
 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえば R^{15} と R^{15} などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。 R で示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0072】炭素原子数が1~20の炭化水素基として具体的には、前記一般式(III-1)における L^1 と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0073】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0074】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。ケイ素含有基として具体的には、前記一般式(III-1)における L^1 と同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0075】酸素含有基具体的には、前記一般式(III-1)における L^1 と同様のヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0076】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0077】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0078】これらのうち炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プ

ロピル、ブチルの炭素原子数が1~4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0079】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0080】炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基およびハロゲン原子としては、前記 R^{15} ~ R^{18} と同様の基および原子を挙げることができる。

【0081】イオウ含有基としては、前記 R^{15} ~ R^{18} と同様の基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

【0082】ケイ素含有基としては、前記 R^{15} ~ R^{18} と同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0083】 Y^1 は、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{19}$ 、 $-P(R^{19})-$ 、 $-P(O)(R^{19})-$ 、 $-BR^{19}$ または $-AlR^{19}-$ 〔ただし、 R^{19} は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0084】炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0085】炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化

炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0086】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0087】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0088】これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。また、R¹⁹は、前記R¹⁵～R¹⁸と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

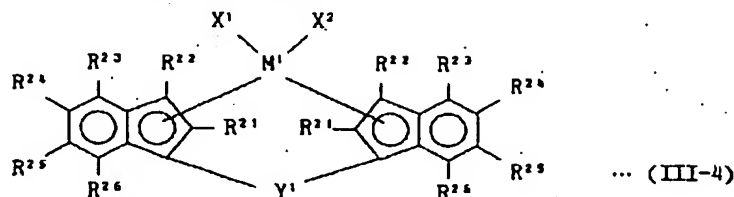
【0089】以下に、前記式(III-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-クロロベンゼンスルホナト)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク

ロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0090】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。前記一般式(III-3)で表される遷移金属化合物として、他の具体的な例としては下記一般式(III-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物がある。

【0091】

【化21】



【0092】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0093】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0094】 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または R^{21} と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。 R^{23} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0095】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などの炭素原子数が1~20の炭化水素基；トリメチルシリル、ドリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0096】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-3)における X^1 および X^2 と同じである。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0097】 Y^1 は、前記一般式(III-3)における、 Y^1 と同じである。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキ

ルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0098】以下に上記一般式(III-4)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(1-アントリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(2-アントリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-フルオロフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(ベンタフルオロフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-クロロフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*m*-クロロフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*o*-クロロフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*o*,*p*-ジクロロフェニル)フェニルインデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-プロモフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-トリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*m*-トリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*o*-トリル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*o*,*o'*-ジメチルフェニル)-1-インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-エチルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-i-プロピルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-ベンジルフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*m*-ビフェニル)インデニル)}、ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-(*p*-

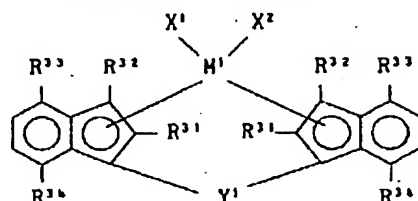
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
 シリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(o-メチルフェニル)
 インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
 シリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-メチルフェニル)
 インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
 シリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-メチルフェニル)
 インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
 シリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニ
 ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
 チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4-ジメチルフ
 ェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-
 ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,5-ジメチ
 ルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4,6-ト
 リメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
 リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(o-
 クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-ク
 ロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-ク
 ロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-
 ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
 リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,
 6-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
 (3,5-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウム
 ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル
 -4-(2-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
 (3-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
 (4-ブロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
 (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
 リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-
 トリメチルシリルフェニル) インデニル) } ジルコニウ
 ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プ
 ロピル-4-フェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
 リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-
 -(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-
 (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-
 (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピ
 ル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピ
 ル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル

ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス〔1-(2-*n*-プロピル

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0100】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合する際には、前記一般式(III-4)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用いられる。

【0101】このような一般式(III-4)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem.288



... (III-5)

【0104】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³¹およびR³²は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には、前記R¹⁵~R¹⁸と同様の原子または基が挙げられる。

【0105】これらのうちR³¹は、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0106】R³²は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0107】R³³およびR³⁴は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられる。

【0108】これらのうちR³³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-3)におけるX¹ およびX² と同じである。

【0109】Y¹ は、前記一般式(III-3)における、Y¹ と同じである。以下に上記一般式(III-5)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジル

(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0102】次に、一般式(III-5)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0103】

【化22】

コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-tert-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-tert-ブチルインデニル)} ジルコニウ

ムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*tert*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*tert*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレ

ン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*tert*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*tert*-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,6-ジ-*i*-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2,4,7-トリメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス {1- (2,4,7-トリメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

【0110】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。これらの中で、4位に*i*-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0111】本発明では、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合する際には、前記一般式 (III-5) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用いられる。

【0112】上記のような一般式 (III-5) で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方

法により合成することができる。

【0113】また、本発明では、(A)遷移金属化合物として下記一般式(III-6)で表される化合物を用いることもできる。



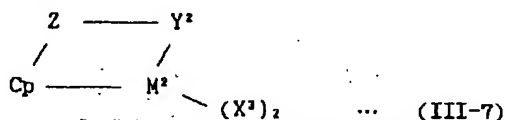
式中、 M^2 は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

【0114】 L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^2 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、 X^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0115】このような一般式(III-6)で表される化合物のうちでは、下記一般式(III-7)で表される化合物が好ましい。

【0116】

【化23】



【0117】式中、 M^2 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。Cpは、 M^2 に π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0118】Zは、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の原子を含む配位子を示し、たとえば—Si(R^{41}_2)—、—C(R^{41}_2)—、—Si(R^{41}_2)Si(R^{41}_2)—、—C(R^{41}_2)C(R^{41}_2)—、—C(R^{41}_2)C(R^{41}_2)C(R^{41}_2)—、—C(R^{41})=C(R^{41})—、—C(R^{41}_2)Si(R^{41}_2)—、—Ge(R^{41}_2)—などである。

【0119】 Y^2 は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば—N(R^{42})—、—O—、—S—、—P(R^{42})—などである。またZと Y^2 とで縮合環を形成してもよい。

【0120】上記 R^{41} は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル基、アリール基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基およびこれらの組合せから選ばれた基であり、 R^{42} は炭素原子数が1~10のアルキル、炭素原子数が6~10のアリール基もしくは炭素原子数が7~10のアラルキル基であるか、または1個もしくはそれ以上の R^{41} と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0121】 X^3 は、前記一般式(III-6)の定義と同様である。以下に上記一般式(III-7)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

【0122】一般式(IV)中、 M^3 は周期表第3~12族の遷移金属原子を示し、好ましくは周期表第4~10族の遷移金属原子であり、より好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニッケル、パラジウム、クロム、鉄、コバルトである。 L^3 は遷移金属原子 M^3 に配位するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の中性またはアニオン性配位子を示し、配位子 L^3 は遷移金属原子 M^3 と、B、C、N、O、P、S、ハロゲンなどの原子で、電荷の状態が中性またはアニオンの形式で結合している。これらの L^3 で示される配位子は、互いに同一でも異なってもよい。中性配位子のなかでBで結合している配位子の例としてはアルキルボラン、アリールボランなどが挙げられ、Cで結合している配位子の例としては、共役ジエン化合物残基などが挙げられ、Nで結合している配位子の例としては、アミノ、アミド、スルホンアミド、イミド、イミノなどが挙げられ、Oで結合している配位子の例としては、アルコキシ、カルボニル、エステル、アミドなどが挙げられ、Pで結合している配位子の例としては、フォスフィン、フォスファイトなどが挙げられ、Sで結合している配位子の例としては、チオフェノール、フルフィド、チオケトン、チオケトエステルなどが挙げられる。アニオン性配位子のなかで、Bで結合している配位子の例としては、アルキルボレート、アリールボレート、ボラベンゼンなどが挙げられ、Cで結合している配位子の例としては、 π -アリールなどが挙げられる、Nで結合している配位子の例としては、アミド、アミジン、イミダゾール、アミデート、イミデートなどが挙げられ、Oで結合している配位子の例としては、フェノキシド、アルコキシド、カルボキシル、オキシム、ケトアルコキシなどが挙げられ、Pで結合している配位子の例としては、フォスフェートなどが挙げられ、Sで結合している配位子の例としては、チオフェノキシド、チオカルボンキシル基、ジチオカルバメート基などが挙げられる。このような一般式(IV)で表される化合物としては、たとえば以下のようなものが挙げられる。このような遷移金属化合物は、単独でま

たは2種以上混合して用いることができる。

(B) イオン性化合物または(B') 13族化合物

(B) イオン性化合物または(B') 13族化合物としては、前記一般式(1-a)で表されるイオン性化合物または前記一般式(II-a)で表される13族化合物が挙げられる。これらのうち、イオン性化合物が好ましい。

【0123】上記のようなイオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができ、13族化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。また、イオン性化合物および13族化合物を2種以上組合わせて用いることもできる。

【0124】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記(A)遷移金属化合物と、前記(B)イオン性化合物または(B') 13族化合物とから形成されるが、必要に応じて下記(C)有機金属化合物を含むことができる。

【0125】(C) 有機金属化合物

本発明において、必要に応じて用いられる有機金属化合物(C)として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

【0126】

(C-1) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0127】(C-2) 一般式 $M^3 Al R^a_4$

(式中、 M^3 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0128】(C-3) 一般式 $R^a R^b M^4$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^4 はMg、ZnまたはCdである。) で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0129】前記(C-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

②一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは

好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

③一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

④一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0130】(C-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミ

ニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0131】また(C-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0132】前記(C-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0133】その他にも、有機金属化合物(C)としては、一般式

$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$
(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0134】さらにその他にも、有機金属化合物(C)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0135】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0136】本発明で用いる有機金属化合物(C)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にエチル基、イソプロピル基、イソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

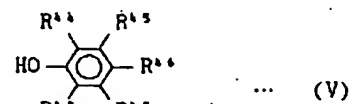
【0137】このような有機金属化合物は、単独または2種以上混合して用いることができる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、必要に応じて下記(D)フェノール誘導体を含むことができる。

【0138】(D)フェノール誘導体

本発明において、必要に応じて用いられるフェノール誘導体(D)は、下記一般式(V)で表される化合物である。

【0139】

【化24】



【0140】式中、 $R^{14} \sim R^{17}$ は互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアリールシリル基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が1~20のアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどの炭素原子数が6~20のアリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数が1~20のアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどの炭素原子数が6~20のアリーロキシ基；トリフェニルシリルなどのトリアリールシリル基；前記と同様の、ハロゲン原子が挙げられる。

【0141】このような前記一般式(V)で表されるフェノール誘導体として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。2-*tert*-ブチルフェノールなどのモノアルキル置換フェノール；2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、3,5-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2-*tert*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノールなどのジアルキル置換フェノール；2,6-ジメチル-4-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2-メチル-4,6-ジノニルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-メチルフェノールなどのトリアルキル置換フェノール；2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノールなどのモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニルフェノールなどのジアリール置換フェノール；2,6-ジメチル-4-フェニルフェノールなどのジアルキルモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニル-4-メチルフェノールなどのモノアルキルジアリール置換フェノール；2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールなどのモノアルキルモノアルコキシ置換フェノール；

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノールなどのジアルキルモノアルコキシ置換フェノール; 2-フェニル-4-メトキシフェノールなどのモノアリールモノアルコキシ置換フェノール; 2,6-ジ-トリフェニルシリルフェノールなどのジ(トリアリールシリル)置換フェノール; 2,6-ジ-トリフェニルシリル-4-メチルフェノールなどのアルキルジ(トリアリールシリル)置換フェノールなど。

【0142】これらの中では、 R^{44} 、 R^{46} および R^{48} のうち少なくとも1個が炭素原子数1~12の炭化水素基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。このようなフェノール誘導体は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0143】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような(A)遷移金属化合物、(B)イオン性化合物または(B')13族化合物、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体の一部または全部を下記のような担体に担持した固体触媒として使用することもできる。

【0144】(E)担体

(E)担体としては、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300 μ m、好ましくは20~200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 などまたはこれらを含む混合物、たとえば SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0145】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0146】このような(E)担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明で好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000 m^2/g 、好ましくは100~700 m^2/g であり、細孔容積が0.3~2.5 cm^3/g であることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用いられる。

【0147】さらに、(E)担体としては、粒径が10~300 μ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシ

クロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0148】オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記のような(A)遷移金属化合物、および(B)イオン性化合物(または(B')13族化合物)、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体から形成されている。

【0149】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒の供給法および調製法を(B)イオン性化合物を用いた場合を例に挙げて説明するが、(B')13族化合物を用いた場合も(B)イオン性化合物を用いた場合と同様の方法で供給、調製することができる。

【0150】前記各成分は重合器に個別に供給してもよく、また前記各成分から選ばれる任意の2成分以上を予め重合器外で接触させてから重合器に供給してもよい。この場合、(A)遷移金属化合物と、(B)イオン性化合物とを予め重合器外で接触させて予備接触触媒を調製した後、該予備接触触媒と、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体を重合器に供給することが好ましい。

【0151】前記各成分を重合器に別個に供給する場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、(A)遷移金属化合物、(B)イオン性化合物の順序で供給することが好ましい。また、前記のように予備接触触媒を調製した場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、予備接触触媒の順序で重合器に供給することが好ましい。

【0152】予備接触触媒を調製するときには、アルキルリチウム化合物、アルキルマグネシウム化合物、アルキルアルミニウム化合物などの周期表第1~3族および第11~13族の有機金属化合物を用いることができる。

【0153】アルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどが挙げられる。アルキルマグネシウム化合物としては、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミドなどが挙げられる。

【0154】アルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどが挙げられる。

【0155】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前

記各成分の一部または全部が前記(E)担体に担持された固体触媒であってもよく、前記固体触媒(成分)にオレフィンが予備重合された予備重合触媒であってもよい。

【0156】固体触媒(成分)は、たとえば前記(E)担体と(A)遷移金属化合物および/または(B)イオン性化合物、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体を不活性溶媒中で混合接触させることにより調製することができる。また、予備重合触媒は、たとえば前記(A)遷移金属化合物、

(B)イオン性化合物および(E)担体、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体の存在下、不活性炭化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより調製することができる。なお、固体触媒(成分)、予備重合触媒の調製時に(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体を用いなかった場合には、(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体は、固体触媒(成分)または予備重合触媒とともに重合器に添加される。

【0157】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明のオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン；6,10-ジメチル-1,5,6-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン；6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

【0158】オレフィンの重合方法

本発明では、オレフィンの重合は、気相重合法あるいは懸濁重合法、溶液重合法などの液相重合法のいずれでも行うことができる。重合溶媒としては、不活性炭化水素を用いることができ、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0159】このような不活性炭化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オ

クタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0160】重合に際して、(A)遷移金属化合物は、重合系内の(A)遷移金属化合物中の遷移金属原子の濃度として、重合容積1リットル当り 10^{-8} ~ 10^{-3} グラム原子、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-4} グラム原子となるような量で用いられる。(B)イオン性化合物は、該(B)イオン性化合物と(A)遷移金属化合物とのモル比[(B)/(A)]が、0.01~10、好ましくは0.5~5の範囲となるような量で用いられる。

【0161】必要に応じて用いられる有機金属化合物(C)は、該(C)有機金属化合物中の周期表第13族の原子(M)と、(A)遷移金属化合物中の遷移金属との原子比(M/遷移金属)が、通常5~50000、好ましくは10~20000の範囲となるような量で用いられる。また、必要に応じて用いられる(D)フェノール誘導体は、(B)イオン性化合物1モルに対し、0.1~2.9モル、好ましくは0.4~2.5モル、特に好ましくは0.7~2モルの範囲となるように用いられる。

【0162】前記(B')13族化合物の使用量は、(B)イオン性化合物と同様である。重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~180℃の範囲であり、重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下である。

【0163】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0164】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒成分は、メタロセン化合物等と組合わせるとオレフィン重合活性を有する。

【0165】本発明のオレフィン重合用触媒は、高いオレフィン重合活性を有している。本発明のオレフィンの重合方法は、オレフィン重合活性が高い。

【0166】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

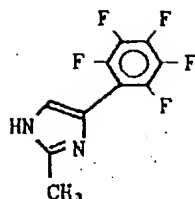
【0167】

【合成例】

4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾールの合成

【0168】

【化25】

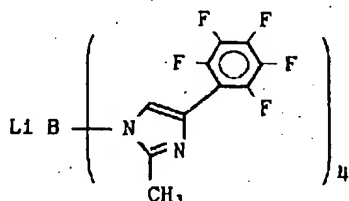


【0169】充分窒素置換した100mlの三口反応器に2-メチルイミダゾール(12.18ミリモル)、ペンタフルオロヨードベンゼン1.70ml(12.18ミリモル)、無水アセトニトリル10mlを加え、攪拌しながら光照射を72時間行った。溶媒を留去し、残留物にジエチルエーテルをいれ、この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して淡オレンジ固体を1.00g(収率33%)得た。構造の同定はFD-MSにより行った。

【0170】リチウムテトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素の合成

【0171】

【化26】

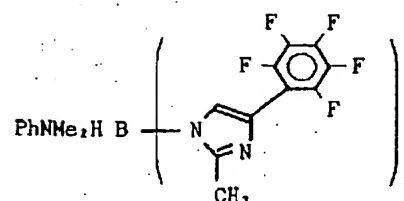


【0172】充分窒素置換した100mlの三口反応器(スターラチップ、コンデンサー、滴下ロート、温度計付)に上記で合成した4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール1.00g(4.03ミリモル)、テトラヒドロホウ酸リチウム0.021(0.96ミリモル)を加え180℃で加熱しながら攪拌を行った。24時間後、この固体ををガラスフィルターで濾過し、濾物を無水トルエン50mlで5回洗浄した。これにより、白色固体を0.8g(収率83%)で得た。

【0173】N,N-ジメチルアニリニウム(テトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素の合成

【0174】

【化27】



【0175】50mlナスフラスコにN,N-ジメチルアニリン0.02g(0.165ミリモル)と水10mlをいれ室温で攪拌し、これに0.1N塩酸水溶液3.3ml(0.33ミリモル)を加え、室温で30分間攪拌して、N,N-ジメチルアニリン塩酸塩を調製した。もう一方で50mlナスフラスコにリチウムテトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素0.15g(0.149ミリモル)と水10mlを入れ、室温で30分間攪拌させておく。これに先程調製したN,N-ジメチルアニリン塩酸塩を加え、室温で1日攪拌した。この白色スラリーをガラスフィルターで濾過し、水50mlで洗浄し、得られた固体を減圧下で乾燥させることにより固体を0.09g(収率54%)で得た。

【0176】

【実施例1】充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレープにトルエン400mlを装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.800ミリモル添加し、次いで、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.0008ミリモルを添加し、最後にN,N-ジメチルアニリニウム(テトラキス(4-メチル-3-ペンタフルオロフェニル-イミダゾール)ホウ素0.0016ミリモル)を加え重合を開始した。エチレングスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.0gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

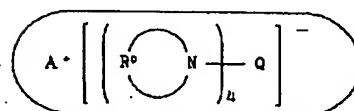
【図1】

(A) 遷移金属成分

周期表第3~12族の
遷移金属化合物

(B) 有機金属成分

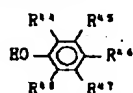
有機金属化合物



A⁺ : カルボニウムカチオン等
Q : 周期表第13族の原子
R^o : 2価の有機基

オレフィン

(C) 第3成分



R^{*1}~R^{*8} : 7価基、水素原子

担体

